

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-103783

(P2002-103783A)

(43) 公開日 平成14年4月9日(2002.4.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	A 2 C 0 5 6
			B 2 H 0 8 6
			E 4 J 0 3 9
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-297299(P2000-297299)

(22) 出願日 平成12年9月28日(2000.9.28)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 日下部 茂

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

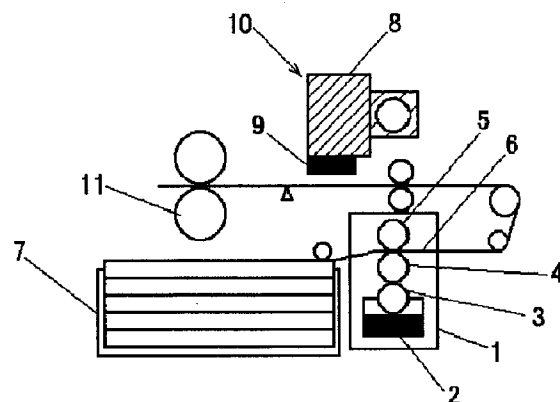
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセット及び記録方法

(57) 【要約】

【課題】 インク吐出ノズルで目詰まりを起こさず印字が行なえ、良好な吐出安定性及び吐出応答性を示し、印字濃度が高く、透明フィルムに印字したときも隠蔽性の高い高品位な印字品質が得られ、長期保存時の経時安定性に優れる白色画像を形成するインクジェット記録用水性インクセットと記録方法を提供し、更に、汚れた記録媒体、或いは不要な印字がされている記録媒体を使用して黒色画像或いはカラー画像を印刷するときも前もって本発明のインクセットと記録方法で修正或いは消去することにより、明瞭な黒色或いはカラーの印刷物を得ること。

【解決手段】 インクを記録媒体に吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法において、少なくとも無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させる凝集剤を含有する反応液を、透明記録媒体上で互いを接触させて白色画像を記録するインクセット及び記録方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクを記録媒体に吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法において、少なくとも無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させる凝集剤を含有する反応液を、透明記録媒体上で互いを接触させて白色又は吸光性画像を記録することを特徴とする記録方法。

【請求項2】 インクを記録媒体に吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法において、少なくとも無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させる凝集剤を含有する反応液を、 $L^*a^*b^*$  値の  $L^*$  値が60以下の記録媒体上で互いを接触させて白色又は吸光性画像を記録することを特徴とする記録方法。

【請求項3】 少なくとも無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させ白色又は吸光性材料を生成する凝集剤を含有する反応液との組み合わせからなり、少なくとも該インク組成物と該反応液とうちの何れかが記録媒体に吐出されて両者が接触することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】 少なくとも無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させ白色又は吸光性材料を生成する凝集剤を含有する反応液との組み合わせからなり、少なくとも該インク組成物と該反応液とうちの何れかが、 $L^*a^*b^*$  値の  $L^*$  値が60以下の記録媒体に吐出されて両者が接触することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項5】 前記インク組成物が、少なくとも平均粒子径が200nm以下である酸化チタンのコロイドと水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする請求項3または4に記載のインクセット。

【請求項6】 前記反応液が、少なくとも多価金属塩と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする請求項3または4に記載のインクセット。

【請求項7】 前記反応液が、少なくとも多価金属塩と高分子凝集剤と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする請求項3または4に記載のインクセット。

【請求項8】 前記反応液が、少なくとも1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする請求項3または4に記載のインクセット。

【請求項9】 前記反応液が、少なくとも1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物と高分子凝集剤と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする請求項3または4に記載のインクセット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェットプリンターに用いられる水性インク組成物、特に、透明記録媒体或いは明度の低い記録媒体へ隠蔽性に優れた、或いは視認性の高い白色画像を形成できるインクジェット記録用水性インクセット及び記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、騒音が少なく、高速記録が可能で、カラー化が容易であるなどの理由から、近年急速に普及してきている。このようなインクジェット記録において、長期に亘って良好な印字記録を行なうためのインクとして必要不可欠な特性の一つは、インクジェットプリンターの印字ヘッドで正常に粒子化できる物性を有することである。そのためには、例えば、表面張力、密度、粘度等が適正でなければならない。インクとして必要不可欠な他の特性は、得られる画像が十分な濃度を有し、記録紙に印字される文字や画像が使用者に満足を与える濃度であることである。さらに、必要不可欠な特性は、プリンターがインクの噴射を停止しているとき、印字ヘッドのノズルの先端でインクが蒸発乾固して目詰まりが生じたり、インクカートリッジからインクヘッドに達するまでに通過するろ過フィルターが目詰まりしないことである。

【0003】 通常、インクジェット記録で用いられている着色剤は、黒色またはカラーが多いが、それらの着色剤は、黒色を帯びた明度の低い素材に対する印刷の用には適さず、明瞭な識別が可能な白色のインクが望まれている。また、最近フィルムにインクジェットプリンターで記録することが多くなってきたが、特に、可視画像のコントラストをあげるため、透明フィルムに白地印刷をして、その上に黒色画像或いはカラー画像を印字する用途向けとしてもインクジェット記録で白色画像を形成するインクが望まれている。

【0004】 従来、白色顔料を着色剤として用いたインクとしては、酸化チタン、亜鉛華或いは鉛白等の無機顔料を使用した例が公知で、特開平4-258677号公報に記載されたインクでは、酸化チタンなどの隠蔽材と、樹脂エマルジョンなどの結合材と水よりなり、粘度が数10～数100センチポイズある。また、このインクでは比重の重い酸化チタンが沈降してしまうので、特開平8-12916号公報では、ボールペン用白色水性顔料インキとして増粘性水溶性樹脂等を併用することにより、粘度を6000センチポイズ以上として、沈降を防止している。インクジェット用のインクとしては、特開昭54-28137号公報の鋼材等の熱間印刷方法において、酸化チタンと発泡剤を含有するインクをジェット印刷することにより、熱で発泡剤を分解発泡させ印刷部を白化するカルバーフィルムタイプの方法が提案されている。

【0005】 しかしながら、これらの方法に使用されるインク組成物は、白色無機顔料の比重が極めて大きい

め（酸化チタンの比重3.8～4.8、亜鉛華の比重5.47～5.61）、インクジェット用インクとして適正粘度である1から10mPa・sのインクにおいては、沈殿物が生じ易く、この沈殿物によりノズルが詰まり、印刷密度が不当に変動するという問題があり、インク組成物の保存寿命が短い等の欠点があった。

【0006】これら前記の欠点を改良するため、特開昭57-96066号公報には、水、水可溶性溶剤、水溶性樹脂及び着色剤からなり、着色剤がプラスチックpigメントであるインクジェット印刷用白色インキ組成物が記載されており、また、特開平11-140365号公報では、アルキレンビスメラミン誘導体を有機白色顔料として含有する水性インク組成物が記載されている。これらのインク組成物は、上記無機白色顔料に比較して光散乱が不十分であり、例えば、透明フィルムに白地用として印字したときの隠蔽性をみた場合、インクジェット記録用白色インクとしての実用性が低い。これらのことより、貯蔵安定性及び噴射安定性に優れた隠蔽性の高いインクジェット記録用白色インクが望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点に鑑み行なわれたものであって、その目的とするところは、インク吐出ノズルで目詰まりを起こさず印字が行なえ、良好な吐出安定性及び吐出応答性を示し、印字濃度が高く、透明フィルムに印字したときも隠蔽性の高い高品位な印字品質が得られ、長期保存時の経時安定性に優れた白色画像を形成するインクジェット記録用水性インクセットと記録方法を提供することにある。更にこの応用例としては、汚れた記録媒体、或いは不要な印字がされている記録媒体を使用して黒色画像或いはカラー画像を印刷するときも前もって本発明のインクセットと記録方法で修正或いは消去することにより、明瞭な黒色或いはカラーの印刷物を得ることができる。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明の

(1)「インクを記録媒体に吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法において、少なくとも無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させる凝集剤を含有する反応液を、透明記録媒体上で互いを接触させて白色又は吸光性画像を記録することを特徴とする記録方法」、(2)「インクを記録媒体に吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法において、少なくとも無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させる凝集剤を含有する反応液を、 $L^*a^*b^*$ 値の $L^*$ 値が60以下の記録媒体上で互いを接触させて白色又は吸光性画像を記録することを特徴とする記録方法」、

(3)「前記インク組成物が、少なくとも平均粒子径が200nm以下である酸化チタンのコロイドと水溶性有

機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(1)項または第(2)項に記載の記録方法」、(4)「前記反応液が、少なくとも多価金属塩と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(1)項または第(2)項に記載の記録方法」、(5)「前記反応液が、少なくとも多価金属塩と高分子凝集剤と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(1)項または第(2)項に記載の記録方法」、(6)「前記反応液が、少なくとも1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(1)項または第(2)項に記載の記録方法」、(7)「前記反応液が、少なくとも1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物と高分子凝集剤と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(1)項または第(2)項に記載の記録方法」によって達成される。

【0009】また、上記課題は、本発明の(8)「少なくとも無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させ白色又は吸光性材料を生成する凝集剤を含有する反応液との組み合わせからなり、少なくとも該インク組成物と該反応液とうちの何れかが記録媒体に吐出されて両者が接触することを特徴とするインクジェット記録用インクセット」、(9)「少なくとも無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させ白色又は吸光性材料を生成する凝集剤を含有する反応液との組み合わせからなり、少なくとも該インク組成物と該反応液とうちの何れかが、 $L^*a^*b^*$ 値の $L^*$ 値が60以下の記録媒体に吐出されて両者が接触することを特徴とするインクジェット記録用インクセット」、(10)「前記インク組成物が、少なくとも平均粒子径が200nm以下である酸化チタンのコロイドと水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(8)項または第(9)項に記載のインクセット」、(11)「前記反応液が、少なくとも多価金属塩と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(8)項または第(9)項に記載のインクセット」、(12)「前記反応液が、少なくとも多価金属塩と高分子凝集剤と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(8)項または第(9)項に記載のインクセット」、(13)「前記反応液が、少なくとも1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(8)項または第(9)項に記載のインクセット」、(14)「前記反応液が、少なくとも1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物と高分子凝集剤と水溶性有機溶媒及び水を含有することを特徴とする前記第(8)項または第(9)項に記載のインクセット」により達成される。

【0010】本発明者等は、上記の課題を達成するため

に鋭意検討の結果、少なくとも無機酸化物のコロイド含有するインク組成物と、少なくとも混合したときにその無機酸化物のコロイドを凝集させる凝集剤を含有する反応液を記録媒体上で互いを接触させることにより、透明フィルム或いは明度の低い記録媒体上への印字でも隠蔽性の高い或いは視認性の高い白色画像の印字を行なうことができることを見出した。反射画像でなく透過画像である場合には、むしろ白色以外の吸光性画像とすることができる。

【0011】本発明のインクジェット記録用インクセットと同様にインク組成物と反応液を使用する例として、特開平5-202328号公報では、画像の耐水性向上及びカラーブリードを防ぐため、多価金属塩溶液を記録材に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料剤を含むインク組成物を適用する方法が提案されている。また、多価金属塩と無機酸化物のコロイドを組み合わせた例として、特開平09-272826号公報、特開平11-34478号公報、特開平11-10856号公報、特開平11-12516号公報等に記載されている。しかし、この提案での無機酸化物のコロイドとしては、高分子量の無水珪酸やアルミナが具体例としてあげられており、また、その役割は、多価金属イオンとの相互作用によって、有色着色剤が紙等の記録媒体に浸透するのを抑制することにより、ニジミやカラーブリードを防止することであり、本発明のような隠蔽性或いは視認性の高い白色画像を形成することを目的としていない。

【0012】本発明の目的の一つは、透明記録媒体に隠蔽性の高い白色画像を設けることで、透明記録媒体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等のプラスチックフィルムにインク受容層を設けられた記録媒体である。透明記録媒体に黒色画像或いはカラー画像を印字した場合、裏側の模様によって不明瞭な画像として観察されてしまう。そこでそれら可視画像が印字される部分を白地に印刷しておくことにより、その可視画像が明瞭になる。その場合、可視画像を印刷する面と白色画像を形成する面を別々にすることも可能である。

【0013】別の目的の一つは、明度の低い記録媒体、 $L^*a^*b^*$ 値の $L^*$ 値が60以下の記録媒体、材質はフィルム或いは紙等で、それらの記録面に明瞭に識別できる白色画像を形成することである。

【0014】 $L^*a^*b^*$ 値の $L^*$ 値について説明すると、色素の数値表示方法としてのCIEのXYZ表色系では、二つの色の三刺激値間に差がある場合、三刺激値空間内あるいは色度座標間での距離が一定でも、その色の存在する色域によっては同一の色の差の知覚が得られていない。このためXYZ系を他の表色系に変換して、ど

の色域でもほぼ一定の色の差が知覚できるように考えられたのが、均等色空間(UCS)あるいは色差式と呼ばれるものであり、その代表的なものに $L^*a^*b^*$ (Supplement No.2 to CIE Publication No.15, Colorimetry (E-1.3.1) 1971, 1977.)がある。 $L^*a^*b^*$ アダムスーニッカーソンの色素式から発展したものであり、X, Y, Zからの変換は次式による。

【0015】

$$\text{【数1】 } L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (Y/Y_n > 0.008856)$$

【0016】

【数2】

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (X/X_n > 0.008856)$$

【0017】

【数3】

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (Z/Z_n > 0.008856)$$

$X_n, Y_n, Z_n$ はX, Y, Zの計算に用い照明光下での完全拡散面の三刺激値、通常 $Y_n = 100$ とする。

【0018】無機酸化物としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化珪素及びアルミナを使用することができ、白色度及び隠蔽性の点から二酸化チタンが好ましい。無機酸化物として二酸化チタンを用いた場合、粒子径200nm以下で分散された二酸化チタンを使用したインクで記録媒体に印字すると粒子が細かいため、印字部の光散乱が少ないため、少し透けた画像になって隠蔽性のある白色画像が形成できない。逆に、特開平6-192611号公報に記載されているように、隠蔽性の高い白色画像を得るために、粒子径200nm以上で分散された二酸化チタンを使用したインクの場合、その比重が極めて大きい(約3.8)ため、そのインクを長期静置状態で貯蔵していると分散していた粒子の沈降が生じて、その沈降物によるノズルの目詰まり等が生じる問題点がある。その分散安定性を確保するため、水溶性バインダー等をインクに添加して粘度を上げると、良好な安定性及び吐出応答性が損なわれしまうという結果になる。そこで、本発明では、粒子径200nmでありながら、長期静置状態で貯蔵しておいても分散粒子の沈降が生ぜず、また、良好な吐出安定性及び吐出応答性を有するインク組成物を提供する。本発明のインク組成物の粘度は、インクジェットで印字するときの吐出安定性及び吐出応答性を確保するため、1~7mPa・sで、好ましくは1~5mPa・sである。

【0019】無機酸化物のコロイド調整方法として、例えば、二酸化チタンのコロイド溶液の場合は、硫酸チタン溶液または四塩化チタン溶液を加熱加水分解したり、アルカリで中和して得られる含水酸化チタンをアンモニア水などで内部に残存している硫酸根をできるだけ除去した後、この脱水物に塩酸、硝酸、酢酸などの一塩基酸

を加えて解膠処理して得られる。この解膠処理して得られる溶液にアルコール類、多価アルコール類或いは界面活性剤等を添加することにより分散安定性がさらに向上する。このようにして得られた酸性コロイド溶液のpHは、約4以下を呈している。本発明では、インク組成物としてこの酸性コロイドを使用しても構わないし、また中性或いはアルカリ性のインク組成物が必要な場合は、この酸性コロイドの陰イオンをイオン交換樹脂、イオン交換膜、電気透析などにより除去する。この陰イオンの除去により、コロイド粒子が凝集する傾向を示すが、この除去前後で分散安定化剤を混合することにより、中性或いはアルカリ性で安定な二酸化チタンのコロイド溶液が得られる。

【0020】分散安定化剤としては、水溶性有機化合物及び無機系界面活性剤があり、具体的には、例えば、水溶性有機化合物としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどの水溶性高分子化合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系化合物、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル系化合物などの非イオン性界面活性剤、脂肪族アミン塩、第四級アンモニウム塩などの陽イオン性界面活性剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、2-メチル2, 4-ペンタジオール、グリセリンなどの多価アルコールが挙げられる。無機系界面活性剤としては、ピロリ酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ソーダ、ケイ酸ソーダなどが挙げられる。分散安定化効果の点では水溶性有機化合物の方が無機系界面活性剤より望ましいものである。水溶性高分子化合物には各種の重合度のものがあるが、例えば、ポリビニルアルコールの場合、低重合度のものの方が高重合度のものより高い $TiO_2$ 濃度のチアニアゾルが得られ易く、従って重合度1900~2100のものより、重合度500程度のものを使用するのがよい。

【0021】これら無機酸化物のコロイド溶液をインクジェット記録用インク組成物として供するために、乾燥によるヘッドの目詰まり防止のため、或いは良好な吐出安定性及び吐出応答性を有する所望の粘度、表面張力等の物性を確保するため等の目的から、下記水溶性有機溶剤を使用することができる。

【0022】例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエ

チレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、 $\epsilon$ -カプロラクタム等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等である。これらの溶媒は、水とともに単独もしくは複数混合して用いられる。

【0023】本発明のインク組成物中の無機酸化物の含有量は、インク組成物全量に対して0.5~15重量%で、0.5重量%より低いと、視認性の高い発色画像を印字することができなく、15重量%より高くなると粘度が高くなり、良好な吐出安定性及び吐出応答性を確保することができなくなる。また、水溶性有機溶剤の添加量は、インク全量に対して、5~30重量%で5重量%より低いと、乾燥によるヘッドの目詰まり防止効果がなく、30重量%より高くなると粘度が高くなり、良好な吐出安定性及び吐出応答性を確保することができなくなる。

【0024】この無機酸化物のコロイドを含有したインク組成物単独の印字では、透けたような画像で隠蔽性或いは視認性の高い白色画像を形成することができない。本発明では、その印字前或いは後ろに反応液を記録媒体に付与するが、好ましくは反応液を記録媒体に、例えば印字により付与した後にインク組成物を印字する。記録媒体上で両方の液が接触、或いは混合した時点で細かい粒子径で分散されていた無機酸化物の粒子が凝集して大きな粒子になることにより、光散乱が多くなり、隠蔽性の高い白色画像を形成することができる。この凝集の目的のために、少なくとも多価金属塩と水溶性有機溶剤及び水から反応液を使用する。ここで、多価金属塩としては、2価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶であれば使用することができる。

【0025】多価金属イオンの具体例としては、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ などの2価金属イオン、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ などの3価金属イオンなどが挙げられる。陰イオンの具体例としては、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $I^-$ 、 $Br^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 及び $CH_3COO^-$ などが挙げられる。コロイドに対する凝集性及び印字品質の点で、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ または $Al^{3+}$ と陰イオンとの組み合わせより構成される金属塩が好ましい。これら金属塩の反応液中の含有量は、0.5~3

0重量%で、好ましくは3~20重量%である、0.5重量%以下では、コロイド粒子に対する凝集性の効果が発揮されず、30重量%以上では、経時放置で結晶の析出等によるノズルの詰まりが発生しやすくなる。また、凝集性を更に向上するために高分子凝集剤を併用することが好ましい。高分子凝集剤として、ノニオン系、アニオン系及びカチオン系のポリアクリルアミド或いはポリアクリル酸ソーダが使用され、反応液中の濃度は、0.1~10000ppmで、好ましくは1~1000ppmである。0.1ppm以下では凝集効果が少なく、10000ppm以上では、反応液の粘度が高くなりすぎて扱いにくい。

【0026】また、反応液として少なくとも1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物と水溶性有機溶剤及び水から構成される液を使用することができる。1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物の具体例としては、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、N-トリメチルアミノメチルポリスチレン、テトラエチレンペンタミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、キトサン等である。凝集性の点からポリアリルアミンの酢酸または塩酸塩が好ましい。カチオン性基を有する有機化合物の反応液の含有量は、0.5~30重量%で、好ましくは3~20重量%である。0.5重量%以下では、コロイド粒子に対する凝集性の効果が発揮されず、30重量%以上では、反応液と同様の目的で高分子凝集剤を使用することができる。具体例及び反応液中の濃度は多価金属塩を使用したものと同様である。

【0027】これら反応液をインクジェット記録用インク組成物として供するために、乾燥によるヘッドの目詰まり防止のため、或いは良好な吐出安定性及び吐出応答性を有する所望の粘度、表面張力等の物性を確保するため等の目的からインク組成物で使用したと同様の水溶性有機溶剤を使用することができる。

【0028】更に、本発明のインク組成物及び反応液には、本発明の初期の目的を達成し、その効果を成し得る範囲内において、添加剤として水性インクに用いられる公知の素材を必要に応じて、適宜選択して適量使用することができる。このような添加剤としては、例えば防腐防霉剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに調整できるものであれば、任意の物質を使用することができ、その例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、プロパノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N、N-ジブチルエタノールアミン等のアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カ

リウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩が挙げられる。キレート試薬としては、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラム二酢酸ナトリウム等が挙げられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等が挙げられる。その他、目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤などを添加することもできる。

【0029】次に、本発明の画像記録装置について説明する。図1は本発明の画像記録装置の一例を模式的に示す断面図であり、反応液を記録媒体に付与する手段

(1)は、反応液容器(2)、反応液を汲み上げる汲み上げローラ(3)、反応液を記録媒体に付与する塗布ローラ(4)及び押さえローラ(5)を有している。記録媒体(6)は記録媒体収納カセット(7)から反応液を記録媒体に付与する手段(1)に搬送され、反応液が塗布ローラ(4)によって付与される。記録媒体表面に付与される反応液の量としては、 $1.0\text{ g/m}^2 \sim 15\text{ g/m}^2$ が好ましい。次いで、反応液が付与された記録媒体は、キャリッジ(8)に取り付けられた印字ヘッド

(9)を有するインク組成物を液滴として吐出して記録媒体に付着させる手段(10)に搬送され、印字ヘッド(9)により記録媒体上にインク組成物の液滴を付着させ画像が形成される。ここでは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 径のノズルを有する積層PZTを用いた印字ヘッド(9)により、液滴重量 $15\text{ ng}$ にて $600\text{ dpi}$ の画素密度で形成されるようになっている。画像が形成された記録媒体は排紙ローラ(11)搬送される。なお、印字ヘッドの吐出方式や解像度は上記のものに限定されるわけではなく、熱エネルギーを用いて吐出を行なう方式の印字ヘッドも用いることができる。

【0030】また、反応液も印字ヘッドにより、記録媒体に付与する場合は、図2のような記録ヘッド(12)を使用することができる。図2は、記録ヘッドのノズル面の拡大図で、(12a)で示される部分が反応液のノズル面で、反応液が吐出されるノズル(13)が縦方向に設けられている。一方、(12b)で示される部分がインク組成物のノズル面であって、無機酸化物のコロイドを含有するインク組成物が吐出されるノズル(14)が縦方向に設けられている。

【0031】次に、この記録ヘッド(12)を用いたインクジェット記録方法を図3で説明する。記録ヘッド(12)は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノ

ズル面(12a)より反応液が吐出され、記録媒体上に帯上の反応液付着領域(15)を形成する。次に、記録媒体が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間、記録ヘッド(12)は、図中で矢印Aとは逆方向に移動し、記録媒体(7)の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域(16)を形成する。また、図4に記載のように、記録ヘッド(17)において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、\*

#### 【実施例1】

##### インク組成物の組成

二酸化チタンゾル	17部
(石原産業(株)製STS-01 pH1.5)	
グリセリン	5部
ジエチレングリコール	15部
イオン交換水	63部
(調整したインク組成物のpH1.9、粘度2.8mPa・s)	

##### 反応液の組成

硫酸マグネシウム	5部
グリセリン	5部
ジエチレングリコール	15部
イオン交換水	75部

(調整した反応液のpH6.4、粘度2.5mPa・s)

上記組成で調合したインク組成物及び反応液をボアサイズ0.5μmのフィルターで濾過して試験用インクを得た。ついで、上記反応液を図1に示す画像記録装置の反応液容器(2)に充填し、インクジェット印刷用OHPシート(リコーインクジェットOHPフィルム J300)に反応液を付着量9~11g/m<sup>2</sup>で塗布した。その後、上記インク組成液を30μm径のノズルを有する30積層PZTを用いた印字ヘッド(9)により、液滴重量※

\*(17a)及び(17c)は反応液の吐出ノズルであり、ノズル(17b)はインク組成物の吐出ノズルである。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド(17)がキャリッジ上を往復する往路、復路においても印字可能である。

#### 【0032】

【実施例】以下に、本発明の詳細を実施例により説明する。

※20ngにて600dpiの画素密度で印字したところ、隠蔽性の高い白色画像が得られた。また、OHPシートの代わりにL\*a\*b\*値のL\*値(アムテック社製X-rite938で測定、光源D<sub>50</sub>、視野角2°)が51.5の灰色に着色した紙を使用して同様に印字したところ、地肌の色とは明瞭に識別できる白色画像が得られた。

#### 【0033】

#### 【実施例2】

##### 反応液の組成

塩化カルシウム	5部
1%ポリアクリルアミド水溶液	1部
(三洋化成工業製 サンフロック)	
グリセリン	5部
トリエチレングリコール	15部
精製水	74部

(調整した反応液のpH5.9、粘度2.4mPa・s)

上記組成で調合した反応液をボアサイズ0.5μmのフィルターで濾過して試験用インクを得た。実施例1の反応液を実施例2の反応液に代えた以外は実施例1と同様★

★の操作をして印字試験を行なったところ、隠蔽性の高い白色画像が得られた。

#### 【0034】

#### 【実施例3】

二酸化チタンゾル	13部
(石原産業(株)製STS-21 pH8.5)	
グリセリン	5部
トリエチレングリコール	15部
イオン交換水	68部
(調整したインク組成物のpH8.4、粘度3.1mPa・s)	

13

14

## 反応液の組成

ポリアリルアミン酢酸塩

5部

(日東紡績製 重量平均分子量 $M_w=900$ )

グリセリン

5部

2-ヒドロキシエチルピロリドン

5部

精製水

55部

(調整した反応液の $pH7.8$ 、粘度 $2.5mPa \cdot s$ )

上記組成で調合したアルカリ凝集液をポアサイズ $0.5 \mu m$ のフィルターで濾過して試験用インクを得た。実施例1の反応液及びインク組成液を実施例3の反応液及びインク組成液に代えた以外は実施例1と同様の操作をし\*

\*で印字試験を行ったところ、隠蔽性の高い白色画像が得られた。

例1の反応液及びインク組成液を実施例3の反応液及びインク組成液に代えた以外は実施例1と同様の操作をし\*

【0035】

## [実施例4]

## 反応液の組成

ポリアリルアミン酢酸塩

5部

(日東紡績製 重量平均分子量 $M_w=900$ )

1%ポリアクリルアミド水溶液

1部

(三洋化成工業製 サンフロック)

グリセリン

5部

2-ヒドロキシエチルピロリドン

5部

精製水

55部

(調整したインク組成物の $pH7.8$ 、粘度 $2.6mPa \cdot s$ )

上記組成で調合したアルカリ凝集液をポアサイズ $0.5 \mu m$ のフィルターで濾過して試験用インクを得た。実施例1の反応液及びインク組成液をそれぞれ実施例4の反応液及び実施例3のインク組成液に代えた以外は実施例※

※1と同様の操作をして印字試験を行ったところ、隠蔽性の高い白色画像が得られた。

例1の反応液及びインク組成液をそれぞれ実施例4の反応液及び実施例3のインク組成液に代えた以外は実施例※

【0036】

## [比較例1]

## 無機白色顔料分散インク

ルチル型二酸化チタン ( $0.27 \mu m$ )

5部

(テイカ(株) JR-800)

グリセリン

5部

ジエチレングリコール

15部

スチレン-アクリル酸共重合体樹脂

10部

(30%アンモニウム塩水溶液)

(ジョンソンポリマー J-61J)

精製水

60部

上記組成の分散液をボールミルで10時間分散処理した後、ポアサイズ $1.2 \mu m$ のフィルターで濾過して白色顔料分散インクを得た。ついで、図1に示す画像記録装置を使用して、インクジェット印刷用OHPシート(リコーインクジェットOHPフィルム J300)に上記インク組成液を $30 \mu m$ 径のノズルを有する積層PZTを用いた印字ヘッド(9)により液滴重量 $20ng$ にて★

★ $600dpi$ の画素密度で印字したところ、隠蔽性の高い白色画像が得られた。また、OHPシートの代わりに $L^*a^*b^*$ 値の $L^*$ 値(アムテック社製X-rite938で測定、光源 $D_{50}$ 、視野角 $2^\circ$ )が $51.5$ の灰色に着色した紙を使用して同様に印字したところ、地肌の色とは明瞭に識別できる白色画像が得られた。

【0037】

## [比較例2]

## 有機白色顔料分散インク

有機白色顔料

5部

(ハッコーケミカル社製 ShigenoxOWP)

グリセリン

5部

ジエチレングリコール

15部

スチレン-アクリル酸共重合体樹脂

10部

(30%アンモニウム塩水溶液)



(ジョンソンポリマー J-61J)

精製水

60部

上記組成の分散液をボールミルで20時間分散処理した後、ポアサイズ1.2  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して白色顔料分散インクを得た。ついで、比較例1と同様にして印字試験を行なったが、薄い白色画像しか得られなかった。

【0038】実施例及び比較例で印字したサンプルの白色度を比較評価するため、印字サンプルの下にISO標準の黒色裏当て板（アムテック社製）を引いてX-ri 10 te 938（アムテック社製）で $L^*a^*b^*$ 値の $L^*$ 値を\*

\*測定した（測定条件：光源D<sub>50</sub>、視野角2°）。また、実施例のインク組成物及び反応液をガラス製サンプル瓶に密封して室内に2ヶ月間放置した。同様に比較例の白色顔料分散インクを2ヶ月間放置した。放置試験の後、試験液の状態観察及び図1の画像記録装置を使用して液の安定性を評価した。

【0039】

【表1】

実施例	$L^*$ 値	経時安定性（2ヶ月放置後）	
		液の状態観察	噴射特性
実施例1	70.8	初期と変わらず <sup>1)</sup>	良好
実施例2	72.8	初期と変わらず	良好
実施例3	71.2	初期と変わらず <sup>1)</sup>	良好
実施例4	73.1	初期と変わらず	良好
比較例1	69.8	顔料が底に沈降していた	噴射せず
比較例2	37.5	濃度分布があり、底のほうに濃度が高い。	不安定

（印字前のOHPシートの $L^*$ 値 20.9、インク組成物のみ印字したときの $L^*$ 値 実施例1 26.4、実施例3 24.8）

1) インク組成物及び反応液共に初期と変化なし

【0040】上記表1から明らかなように、本発明のインクジェット記録用白色インク組成物及び記録方法は、製造直後の噴射特性、室温2ヶ月間放置後の噴射特性ともに良好で、またOHPフィルムに印字した白色画像の隠蔽性は良好であった。それに対して、比較例1の粒径200nm以上の酸化チタンを分散したインクで印字した白色画像は隠蔽性は良好であったが、噴射特性が初期から不安定で、2ヶ月放置した場合は顔料が沈降しており、噴射もできなかった。また、比較例2の有機顔料を使用した白色顔料分散インクで印字した白色画像は隠蔽性が低い結果であった。

【0041】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明のインクジェット記録用白色インク組成物及び記録方法は、OHPフィルムのような透明フィルムに印字したときに隠蔽性の高い白色画像を形成することができ、或いは明度の低い記録媒体に印字したとき明瞭に識別できる白色画像を形成することができ、かつ初期及び経時での噴射特性が安定したインク及び記録方法を提供することができるという極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像記録装置の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の記録ヘッドのノズル面の拡大図を示した図である。

【図3】本発明の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を説明した図である。

【図4】本発明の記録ヘッドのノズル面の拡大図を示した別の図である。

【符号の説明】

- 1 反応液を記録媒体に付与する手段
- 2 反応液容器
- 3 汲み上げローラ
- 4 塗布ローラ
- 5 押さえローラ
- 6 記録媒体
- 7 記録媒体収納カセット
- 8 キャリッジ
- 9 印字ヘッド
- 10 インク組成物を液滴として吐出して記録媒体に付着させる手段
- 11 排紙ローラ
- 12 記録ヘッド
- 12a 反応液のノズル面
- 12b インク組成物のノズル面
- 13 反応液が吐出されるノズル
- 14 インク組成物が吐出されるノズル
- 15 反応液付着領域
- 16 印字領域
- 17 記録ヘッド
- 17a 反応液が吐出されるノズル

(10)

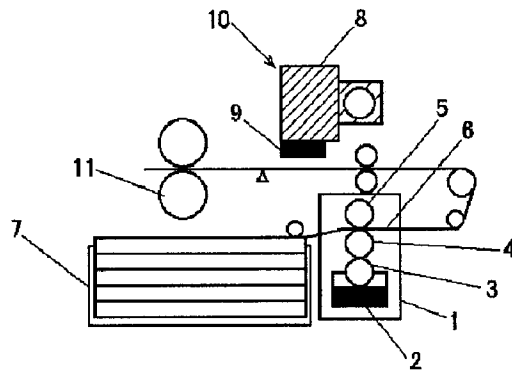
特開2002-103783

18

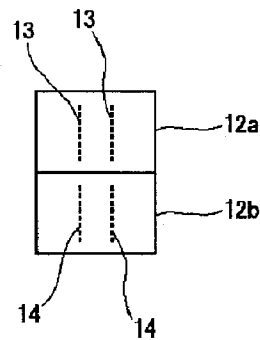
17  
17b インク組成物が吐出されるノズル

\* \* 17c 反応液が吐出されるノズル

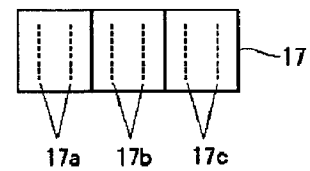
【図1】



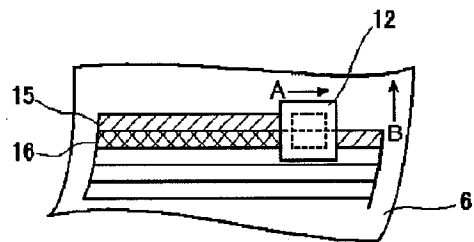
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

B 4 1 J 3/04

特マコード(参考)

1 0 1 Z

F ターム(参考) 2C056 EA04 FA04 FA10 FA11 FB02  
FC02 FDO6  
2H086 BA02 BA19 BA41 BA51 BA52  
BA55 BA60  
4J039 AB01 AD23 BA13 BA15 BA21  
BA30 BA31 BA32 BA35 BA36  
BA37 BA38 BA39 BC07 BC09  
BC11 BC34 BC50 BE12 BE23  
BE33 CA06 EA18 EA41 EA44  
EA48 GA24